

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06279584 A**

(43) Date of publication of application: **04.10.94**

(51) Int. Cl

**C08G 73/00**

**B05D 1/20**

**C08J 5/18**

(21) Application number: **05070521**

(22) Date of filing: **29.03.93**

(71) Applicant: **KURAMOTO NORIYUKI**

(72) Inventor: **KURAMOTO NORIYUKI**

(54) **PRODUCTION OF POLYANILINE OR THIN CONDUCTIVE POLYANILINE FILM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To enable the synthesis of a polyaniline which is soluble in not only various organic solvents but water.

surfactant structure or an aniline salt of an anionic surfactant respectively is polymerized to produce polyaniline or a polyaniline derivative which is soluble in organic solvents and water respectively. A thin conductive polyaniline film is also produced.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

CONSTITUTION: Aniline or an aniline derivative having a

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平6-279584**

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 73/00	N T B	9285-4 J		
B 05 D 1/20		8720-4 D		
C 08 J 5/18	C F J	9267-4 F		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 3 頁)

(21)出願番号 特願平5-70521

(22)出願日 平成5年(1993)3月29日

特許法第30条第1項適用申請有り 1992年9月28日～9  
月30日、社団法人高分子学会発行の「第41回高分子討論  
会」において文書をもって発表

(71)出願人 592046507

倉本 憲幸

山形県米沢市林泉寺2丁目2-48-5

(72)発明者 倉本 憲幸

山形県米沢市東2-7-146 山形大学職  
員宿舎203

(74)代理人 弁理士 西澤 利夫

(54)【発明の名称】 ポリアニリンまたはポリアニリン導電性薄膜の製造

方法

(57)【要約】

【構成】 界面活性剤構造を持ったアニリンまたはアニ  
リン誘導体、もしくはアニオン性界面活性剤とアニリン  
との塩、を重合することにより、有機溶媒や水に可溶化  
されたポリアニリンおよびポリアニリン誘導体を製造す  
る。さらに、ポリアニリン導電性薄膜も製造する。

【効果】 各種有機溶媒さらには、水に可溶なポリアニ  
リンを合成することが可能となる。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 界面活性剤構造を持ったアニリンまたはその誘導体、もしくは界面活性剤とアニリンとの塩を重合し、水および／または有機溶媒可溶のポリアニリンまたはポリアニリン誘導体を製造することを特徴とするポニアニリンの製造方法。

**【請求項2】** 界面活性剤の存在下に水相、有機相、もしくはその混合相においてアニリンまたはその誘導体を化学酸化剤によって酸化重合し、水および／または有機溶媒可溶のポリアニリンまたはポリアニリン誘導体を製造することを特徴とするポリアニリンの製造方法。

**【請求項3】** 水および／または有機溶媒可溶のポリアニリンまたはポリアニリン誘導体の溶液をキャスト、もしくはアニオン性高分子上に複合膜とすることで、導電性薄膜を製造することを特徴とするポリアニリン導電性薄膜の製造方法。

**【請求項4】** 界面活性剤とアニリンもしくはアニリン誘導体の塩を作成し、LB单分子膜を形成するポリアニリン導電性薄膜の製造方法。

**【請求項5】** 構造中に芳香環を有する界面活性剤を硝酸または硫酸によりニトロ化し、次いで還元することで得られるアニリン誘導体のアミノ化芳香族界面活性剤を用いてLB单分子膜を形成し、酸化してポリアニリンLB膜を得るポリアニリン導電性薄膜の製造方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【産業上の利用分野】** この発明は、水および／または有機溶媒可溶のポリアニリンと、ポリアニリン導電性薄膜の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、この発明は、電気、電子、材料等の諸分野において高分子表面の金属メッキ、導電性および各種絶縁材料の導電性化に特に有用な、ポリアニリンおよびポリアニリン誘導体の製造方法に関するものである。

**【0002】**

**【従来の技術とその課題】** ポリアニリンやポリフェニレン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの芳香族系の導電性高分子は、空気中における安定性が優れており、また前記の導電性高分子は、合成も容易であることから、その活用が注目されている。これらの導電性高分子の中でもポリアニリンは、安定性に優れ、安価な材料であるため、二次電池の正極材料として実用化された導電性物質でもある。しかしながら、これらの芳香族系導電性高分子は、どの溶媒にも不溶、不融であって、成形性に劣るためその応用分野は限られていた。このため、溶解性の良好な導電性高分子の実現が求められていた。

**【0003】** 最近になって、ドデシルベンゼンスルホン酸、もしくはカンファー（しょうのう）スルホン酸をドーバントとして取り込んだポリアニリンにおいて、それぞれのスルホン酸と錯体を形成したポリアニリンは、クロロホルムなどの有機溶媒に可溶であることが報告され

た。また、ポリアニリンを可溶化した溶液中にポリエチレンなどの種々の絶縁性高分子を共溶解させてキャストしたフィルムは、大きな導電性を示すことが明らかにされた。

**【0004】** しかしながら、これらドーバントは、いずれもスルホン酸であり、アニオンとしてのスルホン酸をドーバントとして取り込むことで、ポリアニリンを機能化しているので、ポリアニリンを機能化させることができるのは、スルホン酸のみであり、スルホン酸以外の酸を用いることができないという欠点がある。また、水に可溶であるとの報告もされていないため、水溶液として用いることができないという問題がある。

**【0005】** この発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来の技術における問題点を解消し、水および／または有機溶媒可溶な導電性高分子としてのポリアニリンを提供し、またこれを用いたポリアニリン導電性薄膜を提供することのできる新しい製造方法を提案することを目的としている。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】** この発明は、上記の課題を解決するものとして、界面活性剤構造を持ったアニリンまたはその誘導体、もしくは界面活性剤とアニリンとの塩を重合し、有機溶媒や水に可溶化されたポリアニリンまたはポリアニリン誘導体を製造することを特徴とするポニアニリンの製造方法を提供する。また、この発明は、より具体的には界面活性剤の存在下に水相、有機相、もしくはその混合相においてアニリンまたはその誘導体を化学酸化剤によって酸化重合し、水および／または有機溶媒に可溶化されたポリアニリンおよびポリアニリン誘導体を製造することを特徴とするポリアニリンの製造方法をも提供する。

**【0007】** さらに詳しく説明すると、この発明の、ポリアニリンまたはその誘導体の製造方法は、アニリンを界面活性剤の存在下に酸化重合するか、あるいは、界面活性剤と反応させて両親媒性構造のアニリンモノマーにして酸化重合することによって、クロロホルムやキシリレン等の各種有機溶媒や水に可溶なポリアニリンまたはその誘導体を合成することを可能としている。この場合の界面活性剤としては、長鎖アルキルアンモニウム塩のかチオン性界面活性剤、長鎖アルキル硫酸塩などのアニオニン性界面活性剤、また中性界面活性剤等も用いることができる。

**【0008】** このような、界面活性剤存在下において、アニリン塩酸塩を過硫酸アンモニウムや過酸化水素水、塩化第二鉄などの酸化剤、もしくは、電解酸化重合を行うことで、水や有機溶媒に可溶なポリアニリンを製造することができる。たとえば具体的には、ドデシル硫酸ナトリウムやセチルトリメチルアンモニウムプロマイドなどの界面活性剤とアニリン、もしくは、アニリン誘導体の塩酸塩を溶解しておき、次に、過硫酸アンモニウムや

過酸化水素水、塩化第二鉄で化学酸化重合することによって、水もしくは、クロロホルムやベンゼン、ジメチルホルムアミドに可溶化されたポリアニリン、もしくはポリアニリン誘導体溶液を作製することができる。また、ドデシルベンゼンスルホン酸とアニリンより、アニリンのドデシルベンゼンスルホン酸塩を合成し、さらに、この塩を過硫酸アンモニウムで酸化重合することにより、ドデシルベンゼンスルホン酸をドーピング現象により取り込んだポリアニリンを生成することができる。この生成されたポリアニリンは、有機溶媒に可溶であり、また、水中で重合すると水に可溶なポリアニリンを生成することができる。また、同様にドデシルベンゼンスルホン酸を硝酸と塩酸によってニトロ化し、それを還元したドデシルベンゼンスルホン酸もまた、酸化剤によって重合することが可能で、有機溶媒もしくは、水に可溶なポリアニリンを合成することができる。さらに、この様な界面活性剤型のアニリンモノマーは、LB膜形成手法やスピニコーティング法によってポリアニリン薄膜を形成することができる。また、ミセル、ベシクル構造を形成する両親媒性物質と共にミセル、共ベシクルを形成してポリアニリンで可溶化し、ポリアニリン複合体を形成することも可能である。

#### 【0009】

【作用】以上述べたように、この発明のポリアニリン合成法では、アニリンと界面活性剤とを組み合わせることにより両親媒性モノマーとして、クロロホルムなど各種有機溶媒さらには水に可溶なポリアニリンを合成することができる。さらにこれらのアニリンまたはアニリン誘導体塩を過硫酸アンモニウムで酸化重合することでアニオン性界面活性剤をドーピング現象により取り込んだポリアニリン、ポリアニリン誘導体を生成することができる。このポリアニリン、ポリアニリン誘導体は、有機溶媒に可溶であり、また水中で重合すると水に可溶な導電性高分子を作成することができる。

【0010】また、さらに界面活性剤構造を持ったアニリン誘導体も酸化剤と重合することで、有機溶媒もしくは、水に可溶なポリアニリンを合成することが可能となる。以下実施例を示し、さらにこの発明について詳しく説明する。

#### 【0011】

#### 【実施例】

#### 実施例1

この発明によるポリアニリンの製造方法を用いて、実際に、ポリアニリンの製造を行った。すなわち、アニリン塩酸塩0.2モルの水溶液100mlにドデシル硫酸ナトリウム(SDS)0.2モルを加えて加熱し、その溶液をさらに0°C以下に保って攪拌しながら過硫酸アンモニウム0.25モルを加えて4時間反応を行った。当初、不均一系であったものが反応が進行するにつれて、均一系となり、ポリアニリン特有の緑色の溶液が得られた。この得られたポリアニリンはアセトンまたは、メタノールを加えるとポリアニリンの沈殿が得られる。この得られたポリアニリンの導電性は酸化剤である過硫酸アンモニウムの濃度によって変化し、アニリンモノマーに対して1.2当量で最高4ジーメンス/cmの値が得られた。

#### 実施例2

また、アルキル硫酸ナトリウム( $C_n H_{2n-1} O S O_3 N a$ )アルキル基の炭素数が、8、10、12、14、16のもの、または、アルキルカルボン酸ナトリウムおよびドデシルベンゼンスルホン酸を硝酸／硫酸によりニトロ化を行い、塩化第二鉄／塩酸で還元することでアミノ化されたスルホン酸またはカルボン酸、すなわちアニリン誘導体を合成した。この合成されたアニリン誘導体は、ラングミュアープロジェット膜形成方法によってLB膜を酸化重合することで導電性[LB]膜を形成した。

【0012】さらに、ドデシルベンゼンスルホン酸のアニリン塩をクロロフォルム中で、配向させて高重合度のポリアニリンを合成した。このドデシルベンゼンスルホン酸アニリン塩のラングミュアープロジェット膜を、ポリマー基板上に形成し酸化することでポリアニリンをコートとした透明な導電性ポリマーフィルムを合成できた。

#### 【0013】

【発明の効果】以上詳しく述べた通りこの発明によって、アニリンを界面活性剤と組み合わせることによって両親媒性のアニリンモノマーにすることで、各種有機溶媒さらには、水に可溶なポリアニリンを合成することができる。またさらに、このような界面活性剤型のアニリンまたはアニリン誘導体モノマーを用いることによって、ポリアニリン導電性薄膜を形成することが可能となる。